

# Verminderung des Ammoniumgehaltes durch Gaswäsche bei der Biomethanisierung organisch hochbelasteter Rest- und Abfallstoffe

Thomas Michaelsen und Rolf Kloss

**Schlagwörter:** Abwasserbehandlung, Anaerobverfahren, Ammoniakhemmung, Gaswäsche

Voraussetzung für eine stabile Biomethanisierung vieler organisch hochbelasteter Rest- und Abfallstoffe ist die Eliminierung von überschüssigem Ammoniak. Dies wurde bei der Faulung von Dickschlempe durch eine Gasumwälzung, die mit einer Gaswäsche über Säure kombiniert war, erreicht. Auf diese Weise wurde Ammoniak gestrippt und chemisch gebunden. Gleichzeitig wurde dadurch der Reaktorinhalt schonend umgewälzt.

A requirement for a stable bio-methanization of organically highly loaded residual and refuse matter is the elimination of undesired ammonia. With residues of centrifuged stillage this was attained by gas recycling including gas washing with acid. In this way ammonia was stripped and chemically absorbed. At the same time, the reactor content was moved gently.

## 1. Problemstellung

Die Biomethanisierung organisch hoch belasteter Rest- und Abfallstoffe stößt dort auf Schwierigkeiten, wo hohe Konzentrationen an Stoffwechselzwischen- und -endprodukten im Reaktor auftreten. Insbesondere sind erhöhte Konzentrationen an freiem Ammoniak dafür verantwortlich zu machen, daß der anaerobe Abbauprozess stark gebremst abläuft oder völlig zum Stillstand kommt [1]. Am häufigsten wurden derartige Prozeßstörungen im thermophilen Temperaturbereich beobachtet. So konnte Kapp [2] beim anaeroben Abbau von Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 3,5% bei Prozeßtemperaturen um 54°C eine Prozeßhemmung durch Konzentrationen an freiem Ammoniak ab 250 bis 300 mg/l bei einer Ammoniumkonzentration von etwa 2000 mg/l feststellen.

Zeemann et al. [3] untersuchten eingehender die Wirkung von freiem Ammoniak beim anaeroben Abbau von Rinderflüssigmist bei Temperaturen von 50 und 55°C. Auch sie beobachteten eine zunehmende Hemmung des Prozeßablaufes bei Konzentrationen von mehr als 3000 mg/l an Ammonium und von 275–290 mg/l an freiem Ammoniak. Aber auch im mesophilen

Bereich wurde in einigen Fällen über Prozeßstörungen berichtet.

Bild 1 zeigt die Wirkung hoher Konzentrationen freien Ammoniaks auf den anaeroben Abbau von Schweineflüssigmist im Durchlaufreaktor bei einer Prozeßtemperatur von 30°C.

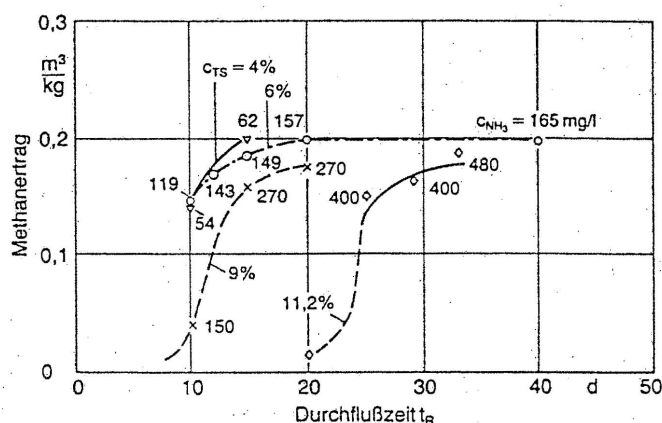


Bild 1. Auf die Trockenmasse der Zugabemenge bezogene Methanmenge in Abhängigkeit von der Durchflußzeit bei verschiedenen Trockensubstanzgehalten und Ammoniakkonzentrationen. Substrat: Schweineflüssigmist (Getreidefütterung).  
 ▽ × O Van Velsen [4], Prozeßtemperatur 30°C, total durchmischter konventioneller Reaktor  
 ◇ Kloss [5], Prozeßtemperatur 30°C, total durchmischter konventioneller Reaktor

Aus dem Vergleich der einzelnen Kurvenzüge verschiedenen Trockensubstanzgehaltes unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Konzentrationen an freiem Ammoniak zeigt sich, daß ab Konzentrationen von mehr als 200 mg/l die Kennlinien mit steigender Konzentration immer weiter in Richtung längerer Durchflußzeit verschoben werden. Der Abbauprozess ist also gehemmt.

Bei eigenen Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Dickschlempe<sup>1)</sup> wurde ebenfalls eine Prozeßhemmung beobachtet [6]. Trotz einer geringen Raumbelastung von weniger als 0,12 kg (oTS)/m³d traten infolge der hohen Stickstoffkonzentration in der Dickschlempe (Tab. 1) und deren guter Abbaubarkeit (ca. 60%) Ammoniumkonzentrationen im Reaktor von mehr als 5000 mg/l auf.

Dipl.-Ing. Thomas Michaelsen, Institut für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Bundesallee 50, 3300 Braunschweig; Dr.-Ing. Rolf Kloss, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Welfengarten 1, 3000 Hannover 1.

<sup>1)</sup> Dickschlempe fällt als Konzentrat beim Dekantieren von Schlempe aus der Ethanolerzeugung an.

**Tabelle 1.** Kenndaten der verwendeten Kartoffel-Dickschlempen.

Trockensubstanz TS	15,27%
organische Trockensubstanz oTS	14,81%
Stickstoff	
TKN	13 400 mg/l
NH <sub>x</sub> -N	160 mg/l
pH-Wert	4,12

Dies führte zu Konzentrationen an freiem Ammoniak von über 800 mg/l. Es lag daher der Schluß sehr nahe, daß das freie Ammoniak für die ausgeprägte Prozeßhemmung verantwortlich war.

## 2. Lösungsansätze

Durch eine Senkung des pH-Wertes über die Zugabe von Salzsäure konnte *Kapp* [2] die Konzentration an freiem Ammoniak im Reaktor verringern und die Prozeßhemmung beseitigen. Dabei mußte er 35 l 1n HCl pro m<sup>3</sup> Klärschlamm aufwenden. Dies führt zu sehr hohen Kosten und zu einer hohen Belastung des Abwassers mit Cl<sup>-</sup>-Ionen.

Am Beispiel der anaeroben Behandlung von Dickschlempe wird eine neue Problemlösung aufgezeigt.

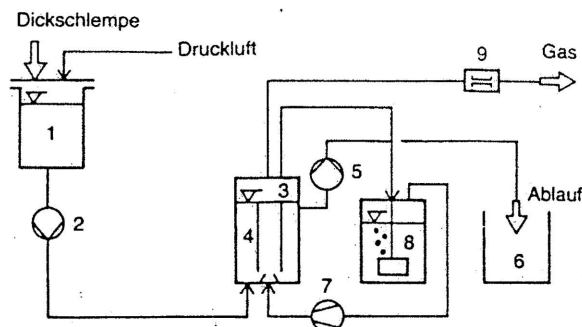
Da eine stabile und effektive Faulung von Dickschlempe in konventioneller Betriebsweise aus den oben genannten Gründen nicht möglich war, sollte die Hemmung des Prozesses über ein kontinuierliches Ausstreuen des überschüssigen Ammoniaks mittels einer kombinierten Gasumwälzung und Gaswäsche verhindert werden.

Das Biogas wird mittels einer Gaspumpe durch Säure geführt, in diesem Waschprozeß weitgehend von Ammoniak befreit und danach wieder in den Reaktor eingepreßt. Durch Entzug des Ammoniaks verschiebt sich das NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-, NH<sub>3</sub>-(gelöst)- und NH<sub>3</sub>-(frei)-Gleichgewicht, und es wird laufend NH<sub>3</sub> nachgebildet, bis sich ein temperatur- und pH-abhängiges Gleichgewicht einstellt. Der Auswaschvorgang beginnt erst wieder, wenn dem Reaktor Ammonium zugeführt wird, sich der pH-Wert erhöht oder sich die Prozeßtemperatur ändert.

In diesen Untersuchungen sollte festgestellt werden, ob mit dieser Methode ein stabiler Prozeß bei der Methanisierung von stickstoffreicher Dickschlempe zu erreichen ist.

### 2.1 Einstufiges Verfahren

Als Reaktor diente ein Plexiglasrohr mit 200 mm Durchmesser, 20 l Nutzvolumen und einem zentral angeordneten Leitrohr von 50 mm Durchmesser (*Bild 2*). Zur Gasumwälzung wurden Membranpumpen verwendet. Der Förderstrom der Pumpen wurde so eingestellt, daß das umgewälzte Biogas über das Leitrohr eine langsame Schlaufenströmung im Reaktor und einen intensiven Kontakt mit dem Reaktorinhalt ermöglichte. Die stündlich umgewälzte Gasmenge betrug ca. 2 bis 5 l/l Reaktorinhalt.

**Bild 2.** Schema des Versuchsaufbaus.

1 Vorratsbehälter, 2 Zugabepumpe, 3 Reaktor, 4 Leitrohr, 5 Ablaufpumpe, 6 Ablaufsammelbehälter, 7 Gasumwälzpumpe, 8 Waschsäurebehälter mit Diffusor, 9 Gasvolumenzähler

Die Zugabe der Kartoffeldickschlempe erfolgte aus Vorratsgefäßen ein- bis zweimal täglich mittels zeitgesteuerter Schlauchpumpen. Dabei wurde die Zugabe zur Verbesserung der Pumpbarkeit mit Rückflüssigkeit im Verhältnis 1:1 gemischt und gleichzeitig beimpft. Da diese Mischung dennoch sehr zähflüssig bis pastös war, mußten zur gleichmäßigen Versorgung der Pumpen die Vorratsgefäße mit Druckluft beaufschlagt werden.

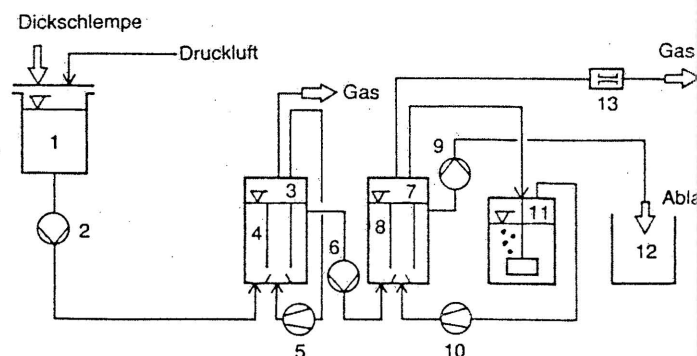
Die Entnahme einer dem Zulauf entsprechenden Menge an Ablauf wurde synchron mittels einer Schlauchpumpe durchgeführt. Zur Vermeidung einer Kurzschlußströmung wurde 20 Minuten vor dem Füllvorgang die Gasumwälzung abgestellt.

Als Waschsäure diente bei allen Versuchen In Schwefelsäure mit pH-Indikatorfarbe. Zur feinblasigen Verteilung des Gases in der Säure wurden feinporige Kunststoffröhrchen eingesetzt. Der Reaktor wurde zur Inbetriebnahme mit ausgefaultem Rinderflüssigmist als Inokulum befüllt.

### 2.2 Zweistufiges Verfahren

Bei dieser Prozeßführung wurde in der ersten Stufe eine Mischung vom Rücklauf aus der nachfolgenden Methanisierungsstufe und Dickschlempe im Verhältnis 1:1 hydrolysiert, versäuert und danach in dem zweiten Reaktor methanisiert (*Bild 3*).

Als Reaktoren dienten ebenfalls Plexiglasrohre mit 200 mm Durchmesser. Die Zugabe für die Hydrolysestufe wurde synchron mit einer Schlauchpumpe aus einem

**Bild 3.** Schema des Versuchsaufbaus.

1 Vorratsbehälter, 2 Zugabepumpe, 3 Reaktor, 4 Leitrohr, 5 Ablaufpumpe, 6 Ablaufsammelbehälter, 7 Gasumwälzpumpe, 8 Waschsäurebehälter mit Diffusor, 9 Gasvolumenzähler

mit Druckluft vorgespannten Vorratsbehälter vorgenommen. Zwanzig Minuten vor dem Füllvorgang wurde die Gasumwälzung ausgeschaltet, um eine Kurzschlußströmung zwischen Zu- und Ablauf zu vermeiden.

Die Beschickung des Methanreaktors mit dem Hydrolysat erfolgte direkt aus dem Hydrolysereaktor mittels einer Schlauchpumpe. Die der Zugabemenge entsprechende Ablaufmenge wurde dem Reaktor über eine zweite von der gleichen Antriebsachse betriebenen Schlauchpumpe entnommen. Durch eine Arbeitszeitpausensteuerung wurde die Zugabe gesteuert; sie erfolgte je nach Versuchseinstellung ein- bis zweimal täglich.

Die Gaswäsche der Methanisierungsstufe wurde wie beim einstufigen Verfahren durchgeführt. Die Hydrolysestufe wurde ebenfalls über Gas umgewälzt; das Gas dabei jedoch nur durch Wasser geleitet.

Als Inokulum für die Methanisierungsstufe wurde der Inhalt des Reaktors aus der einstufigen Versuchsreihe, für die Hydrolysestufe der Inhalt eines überlasteten Methanreaktors aus vorherigen Versuchen verwendet.

### 3. Substrat und Meßmethoden

Die Kenndaten der als Substrat verwendeten Kartoffel-Dickschlempe gehen aus Tab. 1 hervor.

Gemessen wurde die Gasmenge (Naßgaszähler Ritter), der Methangehalt (Infrarot-Meßgerät Siemens-Ultramat), der Gehalt an Gesamt-Trockensubstanz und an organischer Trockensubstanz von Zulauf und Ablauf (105°C, 24 h), der Gehalt an niederen Fettsäuren im Ablauf beider Reaktoren (Gaschromatograph) sowie die  $\text{NH}_x$ -Konzentrationen im Ablauf des Methanreaktors und in der Waschsäure (Destillation von  $\text{NH}_3$  nach den Deutschen Einheitsverfahren). Die Temperatur wurde konstant auf 35°C gehalten.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einstufiges Verfahren

Die Reaktoren wurden täglich einmal beschickt und bei einer Raumbelastung von 2 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d – entsprechend einer Durchflußzeit von 40 Tagen – über einen Zeitraum von 22 Tagen eingefahren. Der tägliche Gasertrag aus dem Reaktorinhalt stieg in dieser Zeit auf ca. 1,5 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>d an, bei einem Methangehalt von mehr als 60%.

Der Ablauf enthielt bei einem oTS-Gehalt von ca. 5% und einem pH-Wert um 7,5 weniger als 1000 mg/l organische Säuren. Die  $\text{NH}_x$ -N-Konzentration im Ablauf betrug im Durchschnitt 1,8 g/l. Eine weitere Erhöhung der Raumbelastung auf 6 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d und nach einer Woche auf 8 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d durch Erhöhung der Zugabemenge führten innerhalb von 7 Tagen zur irreversiblen Versäuerung des Reaktorinhaltes.

Während des gesamten Versuchszeitraums wurde die Waschsäure nicht ausgetauscht. Stichproben zeigten wachsende  $\text{NH}_x$ -N-Konzentrationen bis 11,5 g/l am Ende der Versuchsreihe; das entspricht bei 3 l in Schwefelsäure einer Bindung von ca. 35 g  $\text{NH}_x$ -N.

Bei einer Zugabemenge in die Reaktoren von jeweils insgesamt ca. 15 kg Dickschlempe im Laufe des Versuchszeitraumes müßten nach der Voruntersuchung ca. 75 g  $\text{NH}_x$ -N freigesetzt worden sein, davon wurden 20 g als gelöstes  $\text{NH}_x$  mit dem Ablauf ausgetragen, ca. 35 g wurden durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebunden. Damit stellt sich die Frage nach dem Verbleib der übrigen 20 g  $\text{NH}_x$ -N. Es ist denkbar, daß diese Menge durch Bindung an Bakterieneiweiß nicht nachweisbar war. Eine andere Erklärung für die Differenz wäre der Austrag eines Teils des Ammoniaks mit dem Biogas, da  $\text{NH}_3$  durch die intensive Gasumwälzung besonders gut in der Gasphase gehalten wird. Die Schwefelsäure diente in diesem Fall nur als Puffer zum Auffangen sehr hoher Ammonium- und damit Ammoniakgehalte im Reaktor und wird damit nur sehr langsam verbraucht.

### 4.2 Zweistufiges Verfahren

Die Versuche im zweistufigen Verfahren wurden mit nur kurzen Unterbrechungen über einen Zeitraum von ca. 4 Monaten durchgeführt.

Die in der Hydrolysestufe auftretenden Säurekonzentrationen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Durchschnittliche Konzentrationen (in mg/l) niederer Fettsäuren in der Hydrolysestufe.

Essigsäure	10 400
Propionsäure	5 000
Buttersäure	4 500
Valeriansäure	1 300
Capronsäure	500

Wie bei den Vorversuchen [6] trat auch hier eine Essigsäure-Buttersäuregärung ein mit einer maximalen Gesamtsäurekonzentration um 25 g/l, wobei evtl. vorhandene Milchsäure nicht berücksichtigt wurde. Der hohe TS-Gehalt in der Zugabemischung – bis 10% – behinderte eine gute Durchmischung des Reaktors. Ein mechanisch durchmischter Hydrolysereaktor mit max. 7 l Inhalt entsprechend einer Raumbelastung von 18 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d wäre ausreichend dimensioniert gewesen. In der Methanstufe lag die Raumbelastung konstant bei ca. 6 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d mit einer Gasausbeute von über 2,5 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>d und einer Methankonzentration um 65%. Dabei wurde die anaerob abbaubare Substanz fast zu 100 Prozent umgesetzt.

Bei dieser Einstellung wurde ein stabiler Methanisierungsprozeß erreicht, dessen Ablaufkennwerte Tab. 3 zeigt.

Tabelle 3. Kennwerte des Ablaufs der Methanstufe bei einer Raumbelastung von 6 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d.

Gesamtgehalt an organischen Säuren	1000 ppm
pH-Wert	7,5
OS-Gehalt	4,5%
$\text{NH}_x$ -Konzentration	2 g/l

Der Methanreaktor reagierte auf Betriebsänderungen stabiler als ein einstufiges Verfahren.

Nach längerem Abschalten ließ sich das System innerhalb eines Tages wieder auf Nennlast fahren, ohne daß die Säure-Konzentration im Ablauf wesentlich zunahm. Auch durch technische Defekte hervorgerufene kurzzeitige Überlastungen mit einmaligen Substratzugaben in Höhe von bis zu 25 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d aus der Hydrolysestufe führten nicht zu einer irreversiblen Versäuerung der Methanstufe.

## 5. Zusammenfassung und Folgerungen

Kartoffeldickschlempe ist anaerob sowohl bei einstufiger als auch bei zweistufiger Prozeßführung gut abbau-  
bar.

Voraussetzung für eine stabile Biomethanisierung ist allerdings die Eliminierung von überschüssigem Ammoniak. Dies wurde durch eine Gasumwälzung, die mit einer Gaswäsche über Säure kombiniert war, erreicht. Auf diese Weise wurde Ammoniak gestrippt und chemisch gebunden. Gleichzeitig wurde dadurch der Reaktorinhalt schonend umgewälzt. Bei beiden Verfahrenslinien wurden Abbaugrade der organischen Trockensubstanz (oTS) von über 68% erreicht.

Die Raumbelastung bei den Versuchen in 20 l-Reaktoren betrug bei einstufiger Prozeßführung bis zu 4 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d mit einem täglichen Gasertrag aus dem Reaktorinhalt von 2 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>d; bei zweistufiger Prozeßführung 6 bis 8 kg (oTS)/m<sup>3</sup>d mit einem Gasertrag von 3 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>d, bezogen auf die Methanstufe. In beiden Fällen stellte sich eine stabile Biomethanisierung mit Methangehalten von durchschnittlich 65% ein.

Bild 4 zeigt zusammenfassend den aus diesen Ergebnissen ableitbaren Methanertrag aus der organischen Substanz der Zugabemenge in Abhängigkeit von Durchflußzeit und Raumbelastung.

Unter Berücksichtigung des Heizwertes von Methan sowie dem organischen Trockensubstanzgehalt der Zugabe läßt sich aus diesem Ergebnis ferner der Energieertrag aus der Zugabemenge ermitteln, wie er in Abhängigkeit von Durchflußzeit und Raumbelastung erreicht werden kann. Deutlich werden aus dieser Darstellung der vergleichsweise hohe Methanertrag aus der organischen Substanz der Zugabemenge und der hohe Energieertrag aus der Zugabemenge, was sich sehr günstig auf die Prozeßenergiebilanz des Reaktors auswirkt. Ferner werden die Belastungsgrenzen der Reaktoren bei einstufiger und zweistufiger Betriebsweise aufgezeigt.

Eine Erhöhung des Gehaltes an organischer Trockensubstanz führt bei der anaeroben Behandlung von Rest- und Abfallstoffen zu kleineren Substratströmen und damit zu kleinen Reaktoren. Ferner wird hierdurch die Prozeßenergiebilanz des Verfahrens positiv beeinflusst,

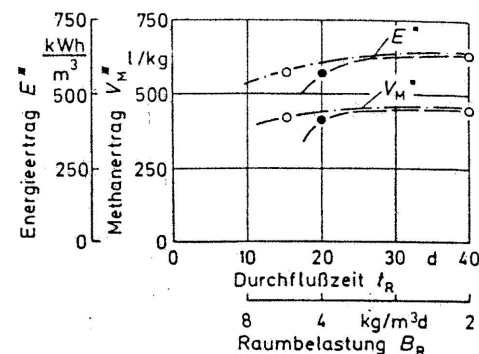


Bild 4. Energieertrag aus der Zugabemenge, Methanertrag aus der organischen Substanz der Zugabemenge in Abhängigkeit von der Durchflußzeit oder Raumbelastung.

----- einstufig

- - - - - zweite Stufe (Methanisierung)

so daß mehr Methan verwertet werden kann. Diese Wirkungen machen das Verfahren wirtschaftlicher [7].

Die Versuche lassen den Schluß zu, daß aus wirtschaftlicher Sicht dieser Weg auch dort sinnvoll sein könnte, wo man infolge der Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes zu hohen Konzentrationen an Ammonium im Reaktor und damit zu einer Hemmung des Prozesses kommt, vorausgesetzt, es wird zur Biomethanisierung der organisch hoch belasteten Rest- und Abfallstoffe der o. a. Lösungsweg beschritten.

Zur genauen Bewertung des untersuchten Verfahrens bedarf es noch weiterer Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab sowie ökonomischer Betrachtungen.

## Literatur

- [1] Wiegant, W. M. u. Zeemann, G.: The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes. *Agricultural Wastes* 16 (1986), S. 243-253.
- [2] Kapp, H.: Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Nr. 86, R. Oldenbourg Verlag, München, 1984
- [3] Zeemann, G. et al.: The influence of the total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. *Agric. Wastes* (1985), S. 19-36.
- [4] Velsen, A. F. M. van: Anaerobic digestion of piggery waste. Thesis, Wageningen (Netherlands), 1981.
- [5] Kloss, R., Baader, W. u. Seyfried, C. F.: Ermittlung der Leistungsfähigkeit und technisch-wirtschaftlicher Einsatzgrenzen anaerober Festbettreaktoren zur Behandlung von Abwässern aus Intensivtierhaltungen. 1. Zwischenbericht über die Durchführung des Forschungsvorhabens im Auftrag der Oswald-Schulze-Stiftung, (1985).
- [6] Kloss, R.: Biogasgewinnung aus Dickschlempe. In: Baader, W. et al., Gewinnung von Biogas und festen Wertstoffen aus Rückständen der Ethanol-Destillation und pflanzlichen Zuschlagstoffen. Zwischenbericht zu Projekt-Nr. 81 UM 23 an den BML, Braunschweig, (1985), S. 32-49.
- [7] Kloss, R.: Planung von Biogasanlagen nach technisch-wirtschaftlichen Kriterien. Oldenbourg Verlag, München - Wien, 1986.

(Manuskripteingang: 14.10.1986)